

04DO HOLDING AREA
CP6-LOBBY

04DO
S-17-01

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
TAKAKAZU TANAKA ET AL.) Examiner: Unassigned
Application No.: 09/832,920) Group Art Unit: Unassigned
Filed: April 12, 2001)
For: ELECTROPHOTOGRAPHIC)
PHOTOSENSITIVE MEMBER,)
PROCESS CARTRIDGE, AND)
ELECTROPHOTOGRAPHIC)
APPARATUS) May 25, 2001

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

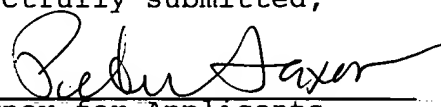
Applicants hereby claim priority under the
International Convention and all rights to which they are
entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese
Priority Application:

113811/2000, filed April 14, 2000

A certified copy of the priority document is enclosed.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our
New York office by telephone at (212) 218-2100. All
correspondence should continue to be directed to our address
given below.

Respectfully submitted,


Attorney for Applicants

Registration No. 21907

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 4月14日

出 願 番 号

Application Number:-

特願2000-113811

出 願 人

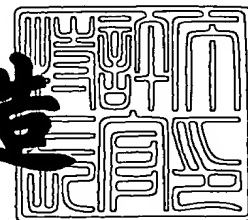
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2001年 5月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3038556

【書類名】 特許願

【整理番号】 4152029

【提出日】 平成12年 4月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 5/06
G03G 15/00

【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

【請求項の数】 8

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 田中 孝和

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 大垣 晴信

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 中島 由香

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 國枝 光弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000001007

 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

 【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100065385

【弁理士】

【氏名又は名称】 山下 穰平

【電話番号】 03-3431-1831

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010700

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703871

【プルーフの要否】 要

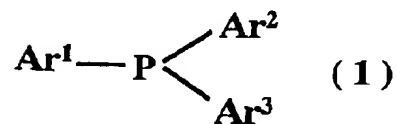
【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電荷発生材料と電荷輸送材料を含む電子写真感光体において、該電荷輸送材料がトリアリアルアミン構造を有し、かつアミン化合物とアリアルハライドを原料として、下記式（1）で示されるホスフィン化合物とパラジウム化合物からなる触媒を用いて合成されたものであることを特徴とする電子写真感光体。

【化 1】

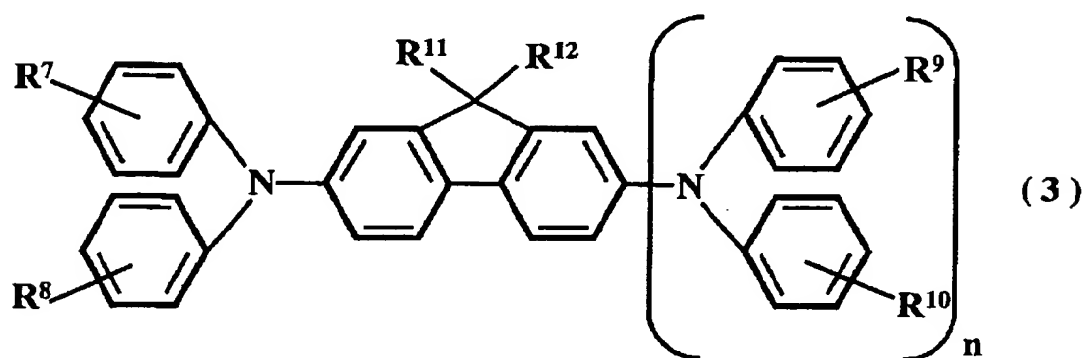
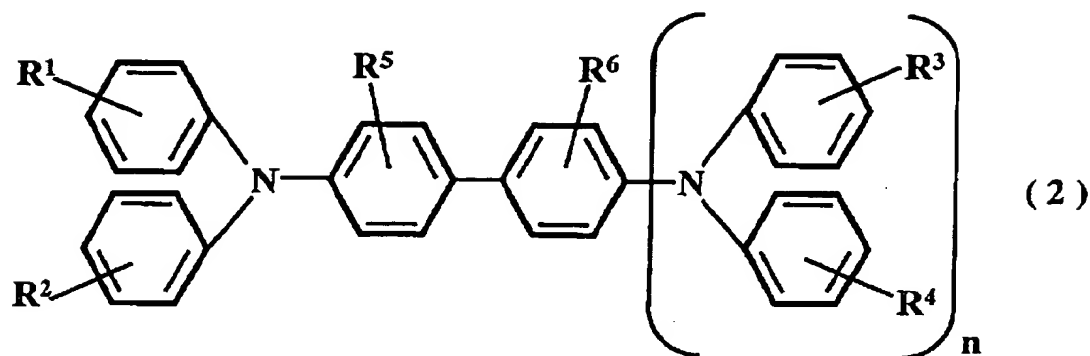


（式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ は置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリアル基を示す。ただし、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ のうちの少なくとも1つは、アリアル基である。）

【請求項 2】 前記電荷輸送材料が、塩基の存在下で合成されたものである請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】 前記トリアリアルアミン化合物が、下記式（2）又は式（3）で示される化合物である請求項 1 又は 2 に記載の電子写真感光体。

【化 2】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^7 \sim R^{10}$ は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 R^5 、 R^6 、 R^{11} 及び R^{12} は、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。 n は0又は1を示す。)

【請求項4】 前記ホスフィン化合物が、少なくとも1つのtert-ブチル基を有する請求項1～3のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項5】 前記ホスフィン化合物が、少なくとも1つの置換基を有していてもよいビフェニル基を有している請求項1～4のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項6】 前記ホスフィン化合物が、ジ-tert-ブチルビフェニルホスフィンである請求項1～5のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の電子写真感光体を、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、静電潜像の形成された電子写真感光体をトナーで現像する現像手段、及び転写工程後の電子写真感光体上に残余するトナーを回収するクリーニング手段からなる群より選ばれた少なくとも一つ的手段と共に

一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 8】 請求項 1～6 のいずれかに記載の電子写真感光体、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、帯電した電子写真感光体に対し露光を行い静電潜像を形成する露光手段、静電潜像の形成された電子写真感光体にトナーで現像する現像手段、及び電子写真感光体上のトナー像を転写材上に転写する転写手段を備えることを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置に関し、詳しくは、特定の合成方法を用いて合成された電荷輸送材料を用いた電子写真感光体、その電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【0002】

【従来技術】

近年、感光層を電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離された積層型の電子写真感光体が提案されている。この積層構造を有する電子写真感光体は、可視光に対する感度、電荷保持力及び表面強度等の点で改良できるようになった。電荷輸送材料としては、これまで多くの有機化合物が提案されている。例えば、特開昭 5 2 - 7 2 2 3 1 号公報にはピラゾリン化合物が、特開昭 5 5 - 5 2 0 6 3 号公報にはヒドラゾン化合物が、特開昭 5 4 - 5 8 4 4 5 号公報及び特開昭 5 7 - 1 9 5 2 5 4 号公報にはトリフェニルアミン化合物が、特開昭 5 4 - 1 5 1 9 5 5 号公報及び特開昭 5 8 - 1 9 8 0 4 3 号公報にはスチルベン化合物が開示されている。とりわけ、トリフェニルアミン構造を有するトリアリールアミン化合物は、分子設計が容易で、ホール移動度が高い等、他の化合物に比べ電子写真特性に優れたものが多いため、その後も数多くの提案が開示されている。

【0003】

しかし、これらトリアリールアミン化合物を電荷輸送材料に用いた電子写真感

光体であっても、感度特性は必ずしも十分ではなく、繰り返し使用時の電位の変動、低湿度下又は高湿度下での画像欠陥等、未だ改善すべき点がある。

【0004】

電子写真感光体の特性は、電荷輸送材料構造だけでなく、その純度にも影響される。特に残留電位の変動に関しては、電荷輸送材料の不純物の影響が強く現れることがわかっている。従って、電子写真感光体に用いる電荷輸送材料の純度は高く、不純物量は少ない方が好ましい。すなわち、不純物は、電荷輸送層中でキャリアであるホールをトラップし、キャリアの移動に阻害となることや、蓄積されたホールが空間電荷を形成することにより、残留電位の変動の要因となると考えられるために、その量は少ない方が好ましい。

【0005】

従来、電荷輸送材料の製造に際しては、製造工程の最後に再結晶やカラムクロマト法等の精製処理が行われているが、再結晶法では不純物の除去が十分でなかったり、目的物の収率が低くなってしまう、またカラムクロマト法では、高価なクロマト用シリカゲルやアルミナを使用し、かつ引火性等で危険な有機溶媒を大量に使用する等、コストや安全性の面で問題があった。

【0006】

電荷輸送材料に用いられるアミン化合物は、通常、対応するアリールハライドとアミン化合物との縮合反応で合成される。

【0007】

例えば、対応するヨウ化ベンゼン類とアミン化合物から、銅触媒を用いて合成する方法（Ullmann反応）が知られている（大有機化学、vol. 16, 52（1959）朝倉書店、有機化学講座3, 66（1983）、丸善、等参照。）が、これら銅触媒を用いる反応では、多量の銅触媒を使用し、高い反応温度を要し、反応時間も長い等の理由から、生成物であるアリールアミンの収率が低くなると同時に、電子写真特性に悪影響を及ぼす着色性の不純物や分解物が副生するため、反応系からのアリールアミン類の精製が困難となり、精製に高いコストを要するという問題点があった。

【0008】

また、最近になって、Stephan L. Buchwaldらにより、アリールハライドとアミン化合物から、塩基の存在下でホスフィン類とパラジウム化合物を触媒に用いたアミン類の合成法が報告された {Tetrahedron Letters, Vol. 36, No. 21, 3609 (1995); J. Am. Chem. Soc. Vol 120, 9722 (1998)}。この反応は、比較的穏和な条件下で進むため、Ullmann反応に比べて、不純物の生成量が著しく減少すると考えられる。John. F. Hartwigらからも類似の方法が報告されている {J. Org. Chem., 61, 1133 (1996)}。

【0009】

更に、これらを応用したトリアリールアミン類の合成法として、トリアルキルホスフィンとパラジウム化合物を触媒に用いた合成法が、特開平10-139742号公や特開平10-310561号公報に開示されている。しかしながら、これらの方法では、コスト的に有利なアリールブロマイドを原料に使用できること、反応温度が比較的低温、反応時間も短い等のメリットはあるものの、使用するトリアルキルホスフィンが高価であるため製造コストが高くなるばかりでなく、触媒の保存安定性が十分でない、自然発火性等の危険がある等の新たな問題点が発生した。

【0010】

本発明者らは、上記問題点を改善するため鋭意検討した結果、Stephan L. Buchwaldらの反応を用いたトリアリールアミンの合成法に使用できるホスフィン化合物のうち、特定の構造を有する化合物が、コスト、保存安定性及び安全性の面で優れているだけでなく、それによって得られたトリアリールアミン化合物を電子写真感光体に用いた場合に、耐久時の電位安定性、環境安定性に優れた特性を示すことを見いだした。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を改善するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、耐久安定性に優れ、製造が容易で、かつ比較的安価な電子写真感光

体、その電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

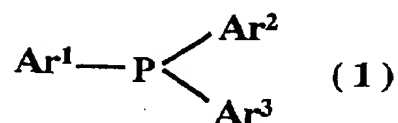
【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明に従って、電荷発生材料と電荷輸送材料を含む電子写真感光体において、該電荷輸送材料がトリアリールアミン構造を有し、かつアミン化合物とアリールハライドを原料として、下記式（1）で示されるホスフィン化合物とパラジウム化合物からなる触媒を用いて合成されたものであることを特徴とする電子写真感光体が提供される。

【0013】

【化3】



【0014】

式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ は置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。ただし、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ のうちの少なくとも1つは、アリール基である。

【0015】

上記式中に含まれるアルキル基とは、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基及びシクロヘキシル基等を示し、アリール基とは、縮合環式炭化水素基をも含み、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基及びピレニル基等を示す。

【0016】

更に、これらが有していてもよい置換基とは、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基等のアルキル基、メトキシ基及びエトキシ基等のアルコキシ基、ジメチルアミノ基及びジエチルアミノ基等のアルキル置換アミノ基を示す。

【0017】

また、本発明に従って、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置が提供される。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0019】

前記式(2)及び式(3)中の $R^1 \sim R^{12}$ のアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基及び*tert*-ブチル基等を示し、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 及び R^{12} のアルコキシ基とは、メトキシ基及びエトキシ基等を示し、 $R^1 \sim R^4$ 及び $R^7 \sim R^{10}$ のハロゲン原子とは、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子を示す。

【0020】

更に、これらが有していてもよい置換基とは、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基等のアルキル基を示す。

【0021】

本発明に使用される上記式(1)に示されるホスフィン化合物は、少なくとも1つのアリール基を有しているため、トリアルキルアミン類に比べて、安定性が著しく向上している。例えば、トリ-*tert*-ブチルホスフィンが不活性なガスを封入した密閉容器中での保存が必要なのに対し、ジ-*tert*-ブチルフェニルホスフィン、空気雰囲気下での保存が可能である。

【0022】

また、本発明に使用される上記式(1)に示されるホスフィン化合物は、置換基を有してもよいアルキル基を有するが、少なくとも1つは*tert*-ブチルであることが好ましい。

【0023】

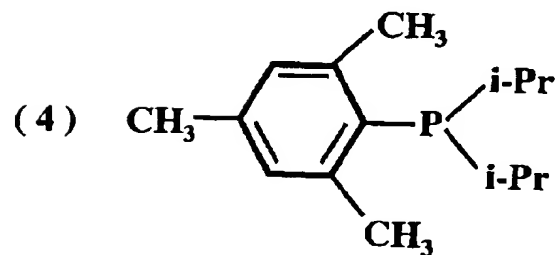
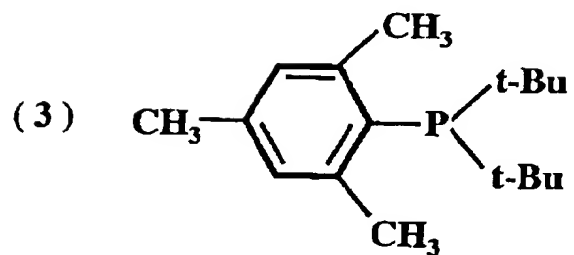
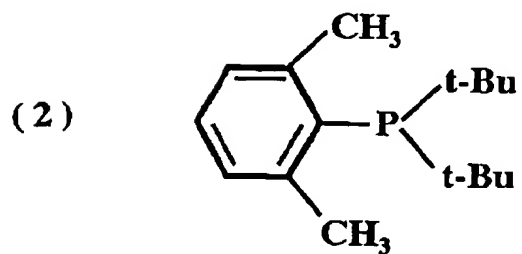
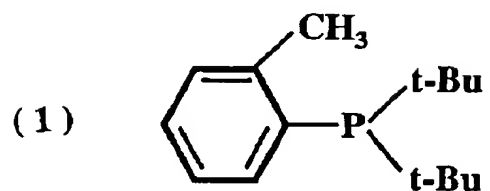
また、本発明に使用される上記式(1)に示されるホスフィン化合物は、置換基を有してもよいアリール基を有するが、少なくとも1つは置換基を有してもよいビフェニル基であることが好ましい。

【0024】

以下に、本発明に用いられるホスフィン化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

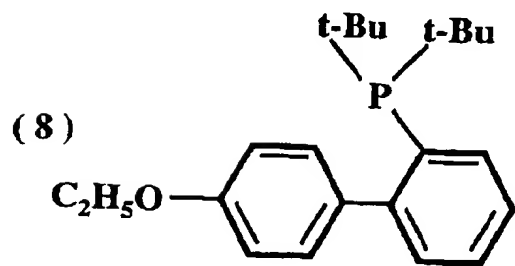
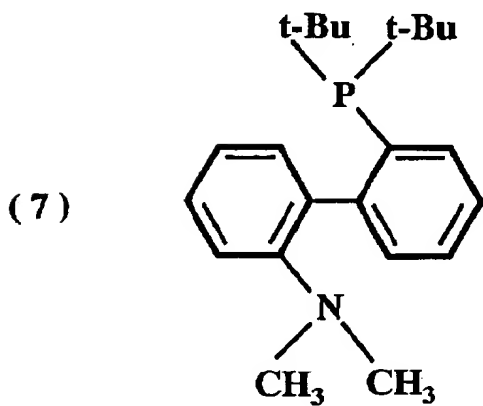
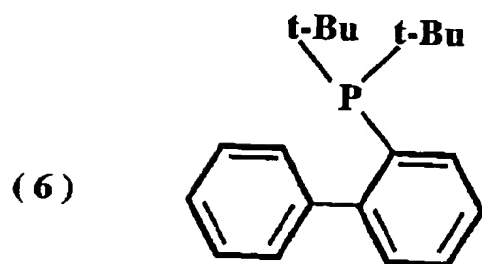
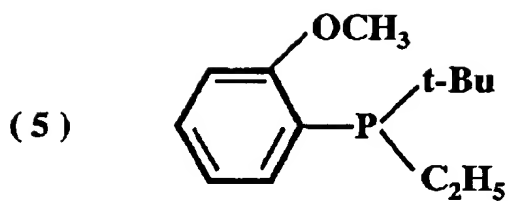
【0025】

【化4】



【0026】

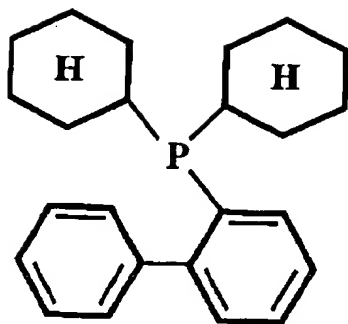
【化 5】



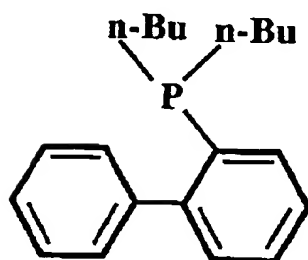
【0 0 2 7】

【化 6】

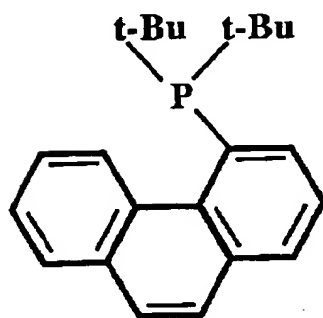
(9)



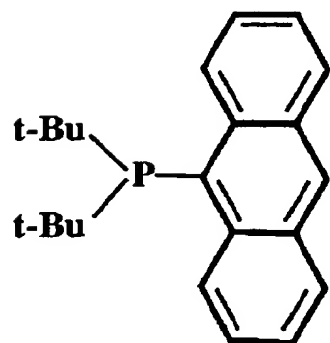
(10)



(11)



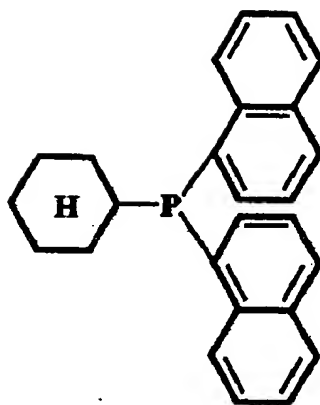
(12)



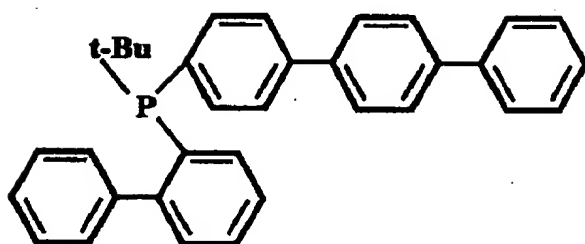
【 0 0 2 8 】

【 化 7 】

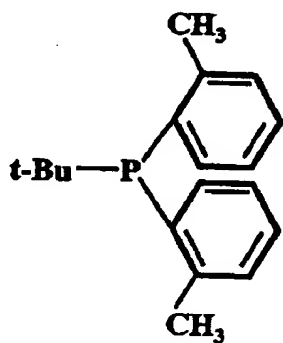
(1 3)



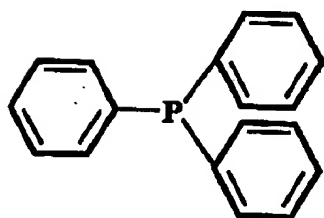
(1 4)



(1 5)



(1 6)



【 0 0 2 9 】

特に好ましい例としては、例示化合物 No. 6 のジ-tert-ブチルピフェ

ニルホスフィンが挙げられる。

【0030】

本発明で使用するパラジウム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ヘキサクロルパラジウム（I V）酸ナトリウム四水和物及びヘキサクロルパラジウム（I V）酸カリウム四水和物等の四価パラジウム化合物類、塩化パラジウム（I I）、臭化パラジウム（I I）、酢酸パラジウム（I I）、パラジウムアセチルアセトナート（I I）、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム（I I）、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（I I）、ジクロロテトラミンパラジウム（I I）及びジクロロ（シクロオクター-1, 5-ジエン）パラジウム（I I）等の二価パラジウム化合物類、トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウム（0）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウムクロロホルム錯体（0）及びテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）等のパラジウム化合物類が挙げられる。

【0031】

本発明においては、電荷輸送材料が塩基の存在下で合成されたものであることが好ましく、使用される塩基としては、無機塩基及び／又は有機塩基から選択すれば良く、特に限定するものではないが、より好ましくは、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リチウム-*tert*-ブトキシド、ナトリウム-*tert*-ブトキシド及びカリウム-*tert*-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、又はリン酸三カリウム及びフッ化セシウム等の無機塩基も有効である。

【0032】

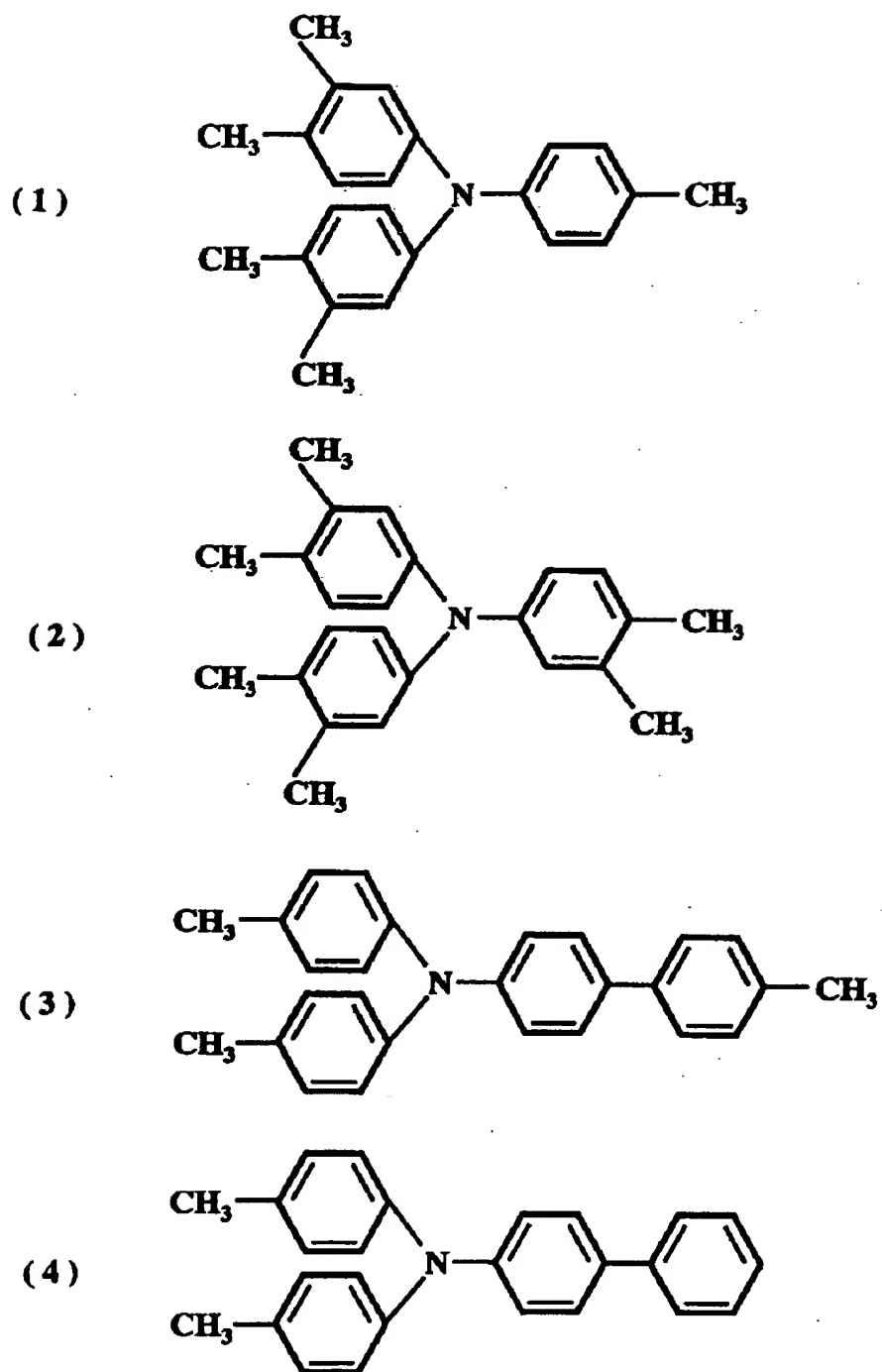
本発明に使用される合成用溶媒としては、ハロゲン溶媒以外の一般的な不活性な有機溶媒であれば良く特に限定するものではないが、トルエン及びキシレン等の芳香族系溶媒やモノグライム等のエーテル系溶媒が、原材料に対する溶解性の点で好ましい。

【0033】

以下に、本発明に用いられる電荷輸送材料の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

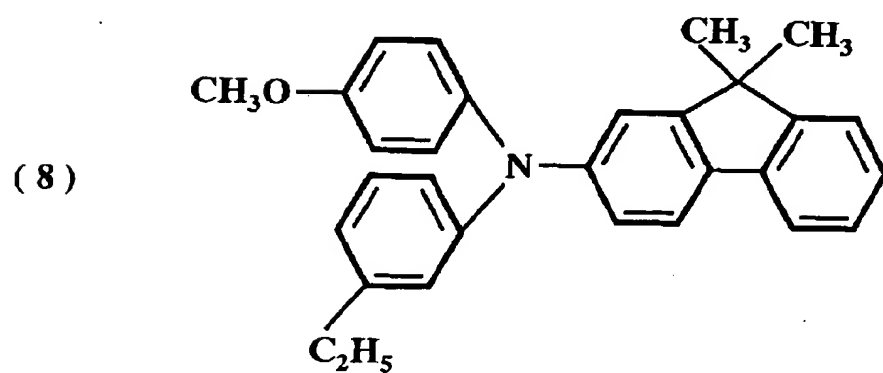
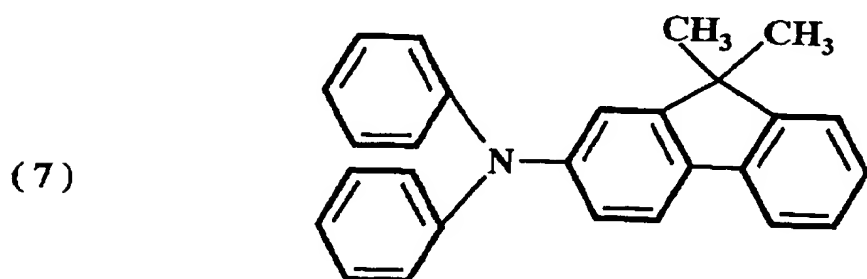
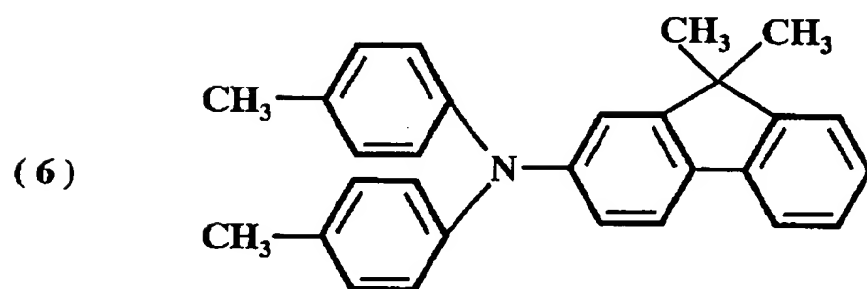
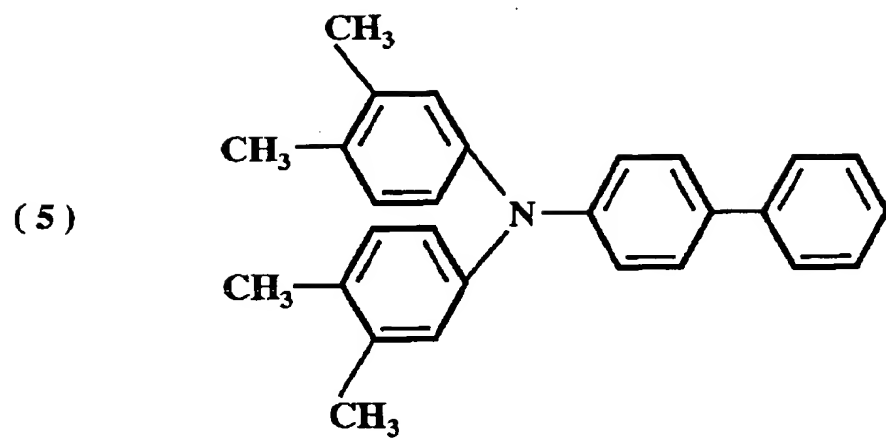
【0034】

【化8】



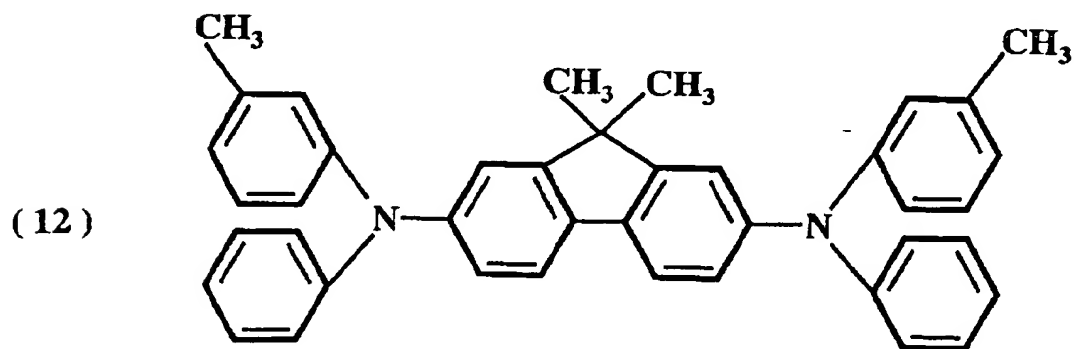
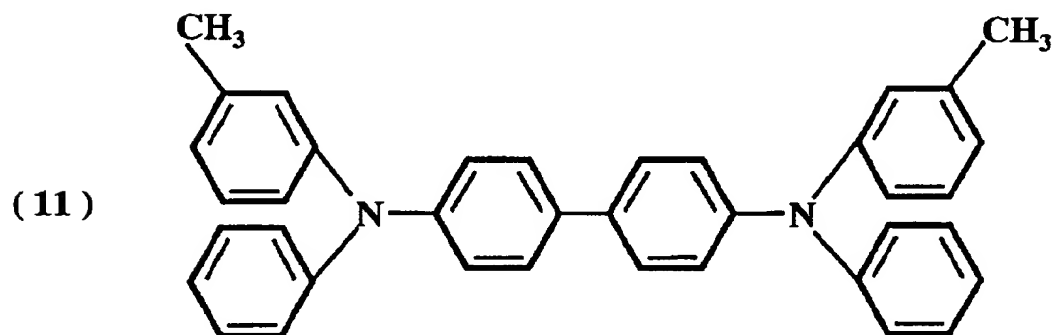
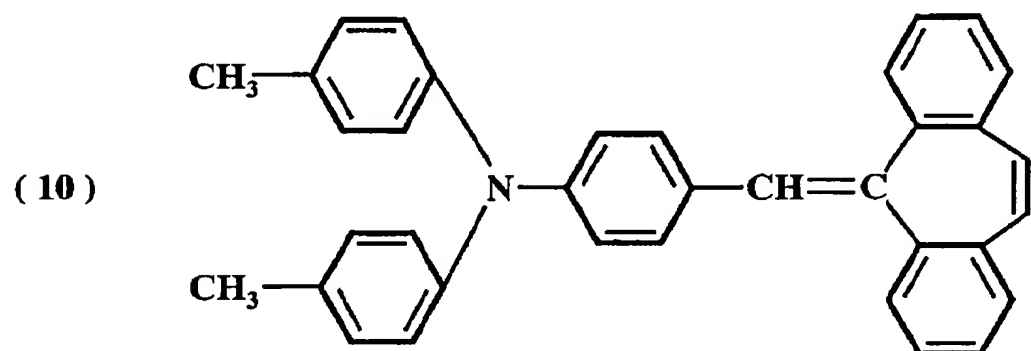
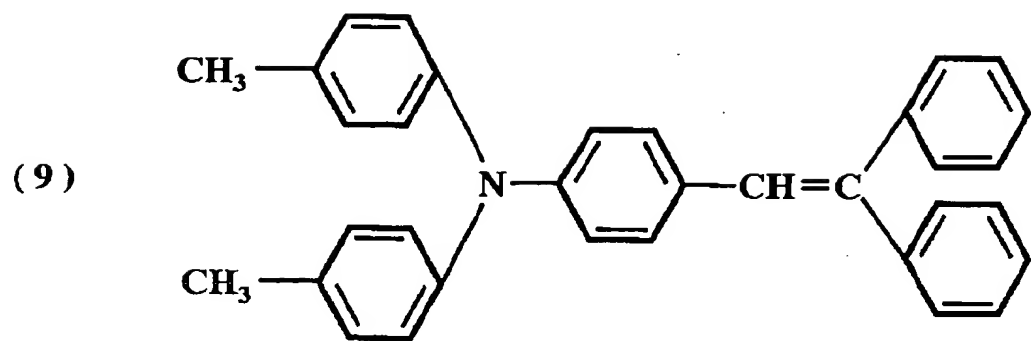
【0035】

【化 9】



【0036】

【化 10】



【0037】

本発明に使用するアリールハライドとは、アリールクロライド、アリールプロ

マイド及びアリアルアイオダイド等を示す。

【 0 0 3 8 】

本発明に使用するアリアルハライド及びアミン化合物は、所望の電荷輸送材料の構造に対応した組み合わせのものであれば良く、特に限定されるものではないが、低分子の電荷輸送材料を合成する場合には、アリアルモノハライドとモノアリアルアミン又はジアリアルアミンの組み合わせ、もしくは、アリアルジハライドとジアリアルアミンの組み合わせが、高分子型の電荷輸送材料の場合は、アリアルジハライド又はアリアルトリハライドとジアリアルアミンの組み合わせが好ましい。

【 0 0 3 9 】

以下に、本発明に用いる電子写真感光体の構成について説明する。

【 0 0 4 0 】

本発明における電子写真感光体は、感光層が電荷輸送材料と電荷発生材料を同一の層に含有する単層型であっても、電荷輸送層と電荷発生層に分離した積層型でもよいが、電子写真特性的には積層型が好ましい。

【 0 0 4 1 】

使用する支持体は、導電性を有するものであればよく、アルミニウムやステンレス等の金属、あるいは導電層を設けた金属、紙及びプラスチック等が挙げられ、形状はシート状や円筒状等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

L B P 等の露光光がレーザー光の場合は、散乱による干渉縞防止又は支持体の傷を被覆することを目的とした導電層を設けてもよい。これは、カーボンブラックや金属粒子等の導電性粉体をバインダー樹脂に分散させて形成することができる。導電層の膜厚は、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $10 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。

【 0 0 4 3 】

その上に接着機能を有する中間層を設ける。中間層の材料としては、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、カゼイン、ポリウレタン及びポリエーテルウレタン等が挙げられる。これらは適当な溶

剤に溶解して塗布される。中間層の膜厚は、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0044】

中間層の上には電荷発生層が形成される。本発明に用いられる電荷発生材料としては、セレンーテルル、ピリリウム、チアピリリウム系染料、フタロシアニン、アントアントロン、ジベンズピレンキノン、トリスアゾ、シアニン、ジスアゾ、モノアゾ、インジゴ、キナクリドン及び非対称キノシアニン系の各顔料が挙げられる。機能分離型の場合、電荷発生層は、前記電荷発生材料を $0.3 \sim 4$ 倍量のバインダー樹脂及び溶剤と共にホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル及び液衝突型高速分散機等の方法で十分に分散し、分散液を塗布、乾燥させて形成される。電荷発生層の膜厚は $5 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0045】

電荷輸送層は、本発明からなる電荷輸送材料とバインダー樹脂とを溶剤中に溶解させた塗工液を塗工乾燥して形成する。用いられるバインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリスルホン、ポリメタクリル酸エステル及びスチレンーメタクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

【0046】

電荷輸送材料と $0.5 \sim 2$ 倍量のバインダー樹脂と組み合わせ、塗工、乾燥し電荷輸送層を形成する。電荷輸送層の膜厚は、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $15 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0047】

図1に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを用いた電子写真装置の概略構成を示す。

【0048】

図において、1はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。電子写真感光体1は、回転過程において、一次帯電手段3によりその周面に正又は負の所定電位の均一帯電を受け、次

いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の露光手段（不図示）から出力される目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強調変調された露光光 4 を受ける。こうして電子写真感光体 1 の周面に対し、目的の画像情報に対応した静電潜像が順次形成されていく。

【 0 0 4 9 】

形成された静電潜像は、次いで現像手段 5 によりトナー現像され、不図示の給紙部から電子写真感光体 1 と転写手段 6 との間に電子写真感光体 1 の回転と同期して取り出されて給紙された転写材 7 に、電子写真感光体 1 の表面に形成担持されているトナー画像が転写手段 6 により順次転写されていく。

【 0 0 5 0 】

トナー画像の転写を受けた転写材 7 は、電子写真感光体面から分離されて像定着手段 8 へ導入されて像定着を受けることにより画像形成物（プリント、コピー）として装置外へプリントアウトされる。

【 0 0 5 1 】

像転写後の電子写真感光体 1 の表面は、クリーニング手段 9 によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段（不図示）からの前露光光 1 0 により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、一次帯電手段 3 が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【 0 0 5 2 】

本発明においては、上述の電子写真感光体 1、一次帯電手段 3、現像手段 5 及びクリーニング手段 9 等の構成要素のうち、複数のものを容器 1 1 に納めてプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。例えば、一次帯電手段 3、現像手段 5 及びクリーニング手段 9 の少なくとも一つを電子写真感光体 1 と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール等の案内手段 1 2 を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジとすることができる。

【 0 0 5 3 】

また、露光光 4 は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、センサーで原稿を読取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動及び液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

【0054】

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、FAX、液晶プリンター及びレーザー製版等の電子写真応用分野にも広く用いることができる。

【0055】

【実施例】

以下、実施例に従って本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例中の「部」は質量部を表す。

【0056】

<合成例 1>

冷却管のついた 100 ml ナスフラスコに 4-ヨードトルエン 4.36 g (20 mmol)、ジキシルアミン 4.96 g (22 mmol) 及びトルエン 20 ml を入れ室温で 5 分間攪拌した。次に、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.69 g (28 mmol)、酢酸パラジウム 160 mg (0.7 mmol) 及びジ-tert-ブチルビフェニルホスフィン (例示化合物 P-No. 6) 640 mg (2.1 mmol) を加え、20 分間還流した。放冷後、トルエン 80 ml と水 100 ml を加え、10 分間攪拌した後、有機層を分取した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、トルエンを留去した。

【0057】

得られた粗成生物を、シリカゲルカラムを用いて精製し、5.67 g (収率 90.0%、純度 99.9%) の例示化合物 No. CT-1 を得た (純度は、ガスクロマトグラフィーの単純面積値から算出した)。

【0058】

<合成例 2~10>


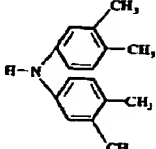
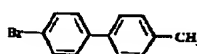
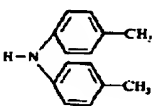
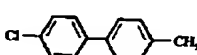
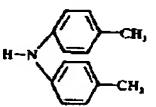
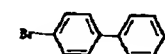
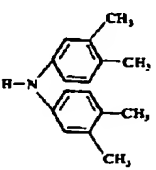
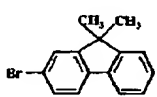
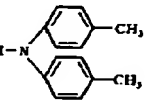
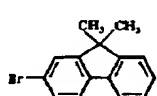
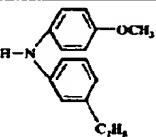
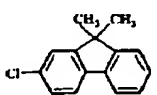
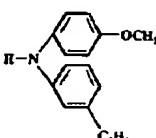
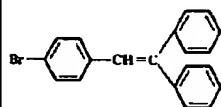
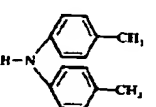
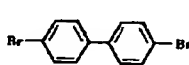
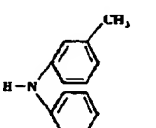
表 1 に示した、アリアルハライド、アミン化合物、リン化合物及びパラジウム

化合物を用い、合成例 1 と同様な方法で電荷輸送化合物を各々合成した。

【0059】

【表 1】

表 1

合成例 No.	例示 化合物 CT-No.	原材料		触媒		精製後 の 純度 (%)
		アリール ハライド	アミン 化合物	リン 化合物	Pd 化合物	
合成例 2	CT-1			P-1	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	99.8
合成例 3	CT-3			P-6	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	99.9
合成例 4	CT-3			P-6	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	99.8
合成例 5	CT-5			P-7	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	99.9
合成例 6	CT-6			P-8	PdCl_2	99.9
合成例 7	CT-8			P-10	トリス(ジベン ジリデンアセトン) ニパラジウム(0)	99.8
合成例 8	CT-8			P-11	トリス(ジベン ジリデンアセトン) ニパラジウム(0)	99.9
合成例 9	CT-9			P-15	PdCl_2	99.9
合成例 10	CT-11			P-16	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	99.9

【 0 0 6 0 】

< 比較合成例 1 >

合成例 1 に用いたアリールハライド及びアミン化合物から、アリールアミン化合物の一般的な合成方法である U l l m a n n 反応を用いて、例示化合物 N o. C T - 1 の合成を行った。

【 0 0 6 1 】

すなわち、合成例 1 のナトリウム-*t e r t*-ブトキシド 2. 6 9 g (2 8 m m o l)、酢酸パラジウム 1 6 0 m g (0. 7 m m o l) 及びジ-*t e r t*-ブチルビフェニルホスフィンに代えて、銅粉 3. 8 1 g (6 0 m m o l)、炭酸カリウム 5. 5 3 g (4 0 m m o l) を用い、更にトルエンを *o*-ジクロルベンゼンに代えて、4-ヨードトルエンがなくなるまで還流下で反応を行った。4-ヨードトルエンがなくなるのに 6 時間を要した。

【 0 0 6 2 】

得られた粗生成物は、合成例 1 と同じ方法で精製を行い、4. 1 0 g (収率 6 5. 0 %、純度 9 9. 5 %) の例示化合物 N o. C T - 1 を得た (純度は、ガスクロマトグラフィーの単純面積値から算出した) 。

【 0 0 6 3 】

< 比較合成例 2 ~ 1 0 >

表 2 に示した合成例 2 ~ 1 0 の合成条件を、比較合成例 1 と同様にして触媒、溶媒及び反応時間を代えた以外は、合成例 2 ~ 1 0 と同様にして、電荷輸送化合物を合成した。純度は、表 2 の通りであった。

【 0 0 6 4 】

【表 2】

表 2

比較合成例 No.	電荷輸送化合物	精製後の純度 (%)
比較合成例 No.1	CT-1	99.5
比較合成例 No.2	CT-1	99.5
比較合成例 No.3	CT-3	99.6
比較合成例 No.4	CT-3	99.5
比較合成例 No.5	CT-5	99.6
比較合成例 No.6	CT-6	99.6
比較合成例 No.7	CT-8	99.3
比較合成例 No.8	CT-8	99.2
比較合成例 No.9	CT-9	99.5
比較合成例 No.10	CT-11	99.5

【0065】

<比較合成例 11>

合成例 1 のジ-tert-ブチルピフェニルホスフィンに代えて、トリ-tert-ブチルホスフィン 425 mg (2.1 mmol) を用いた以外は、合成例 1 と同様にして、CT-1 の合成及び精製を行った。収量は、5.62 g (収率 89%)、純度は、99.9%であった (純度は、ガスクロマトグラフィーの単純面積値から算出した)。

【0066】

(実施例 1)

φ30×357 mm のアルミニウムシリンダーを支持体とし、それに、以下の材料より構成される塗工液を支持体上に浸漬法で塗布し、140℃で30分間熱硬化することによって、膜厚が15 μm の導電層を形成した。

【0067】

導電性顔料：SnO ₂ コート処理硫酸バリウム	10部
抵抗調節用顔料：酸化チタン	2部
バインダー樹脂：フェノール樹脂	6部
レベリング材：シリコンオイル	0.001部
溶剤：メタノール／メトキシプロパノール（混合比0.2／0.8）	20部

【0068】

次に、この上にN-メトキシメチル化ナイロン3部及び共重合ナイロン3部をメタノール65部／n-ブタノール30部の混合溶媒に溶解した溶液を浸漬法で塗布し、膜厚が0.7 μ mの中間層を形成した。

【0069】

次に、CuK α の特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の9.0°、14.2°、23.9°及び27.1°に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン4部とポリビニルブチラル樹脂(エスレックBX-1、積水化学社製)2部及びシクロヘキサノン60部を $\phi 0.5$ mmガラスビーズを用いたサンドミル装置で3時間分散した後、エチルアセテート100部を加えて電荷発生層用分散液を調製した。これを浸漬法で塗布し、膜厚が0.2 μ mの電荷発生層を形成した。

【0070】

次に、合成例1で合成した例示化合物No. (CT-1) 8部とポリカーボネート樹脂{ユーピロンZ200;三菱エンジニアリングプラスチックス(株)}10部をモノクロロベンゼン40部／ジクロロメタン40部の混合溶媒に溶解した。この塗工液を浸漬法で塗布し、110℃で1時間乾燥し、膜厚が26 μ mの電荷輸送層を形成した。

【0071】

作製した電子写真感光体をキヤノン(株)製LBP-950に取り付け、30℃／湿度85%RHの高温高湿の環境下で暗部電位V_d、明部電位V_l及び残留電位V_rを測定した。LBP-950には、電子写真感光体の電子写真特性を測定するための改造を施した。

【0072】

更に、高温高湿の環境下で3万枚の通紙耐久を行い、初期と3万枚後の暗部電位V_d、明部電位及び残留電位V_rを測定した。結果を表3に示す。

【0073】

(実施例2～10)

実施例1の電荷輸送化合物に代えて、合成例2～10で合成した電荷輸送化合物を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、評価を行っ

た。結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 4 】

(比較例 1 ～ 1 1)

実施例 1 の電荷輸送化合物に代えて、比較合成例 1 ～ 1 1 で示した電荷輸送化合物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 5 】

【表 3】

表 3

実施例 No.	電荷輸送 化合物	合成例 No.	初期特性				耐久電位變動値 (3 万枚耐久後 - 初期値)			
			Vd (-V)	Vl (-V)	Vr (-V)	ΔV_d (-V)	ΔV_l (-V)	ΔV_r (-V)	ΔV_d (-V)	ΔV_r (-V)
実施例 No.1	CT-1	合成例 1	702	195	10	0	15	10		
実施例 No.2	CT-1	合成例 2	700	200	15	0	15	10		
実施例 No.3	CT-3	合成例 3	695	195	10	5	10	5		
実施例 No.4	CT-3	合成例 4	700	198	5	5	10	5		
実施例 No.5	CT-5	合成例 5	700	200	10	0	10	5		
実施例 No.6	CT-6	合成例 6	698	200	10	3	5	0		
実施例 No.7	CT-8	合成例 7	704	201	10	4	15	10		
実施例 No.8	CT-8	合成例 8	710	200	10	0	14	10		
実施例 No.9	CT-9	合成例 9	702	195	15	0	5	5		
実施例 No.10	CT-11	合成例 10	700	198	10	0	10	5		
比較例 No.1	CT-1	比較合成例 1	695	200	30	20	45	30		
比較例 No.2	CT-1	比較合成例 2	690	200	35	20	50	25		
比較例 No.3	CT-3	比較合成例 3	693	210	30	18	45	30		
比較例 No.4	CT-3	比較合成例 4	695	206	30	25	48	30		
比較例 No.5	CT-5	比較合成例 5	694	203	35	24	48	25		
比較例 No.6	CT-6	比較合成例 6	687	200	30	17	40	30		
比較例 No.7	CT-8	比較合成例 7	690	200	35	20	53	35		
比較例 No.8	CT-8	比較合成例 8	692	198	40	22	55	40		
比較例 No.9	CT-9	比較合成例 9	695	200	35	15	45	30		
比較例 No.10	CT-11	比較合成例 10	685	205	30	20	45	25		
比較例 No.11	CT-1	比較合成例 11	695	202	35	15	40	30		

【 0 0 7 6 】

実施例の電子写真感光体は、比較例に比べ、いずれも耐久安定性に優れていることがわかる。これは、本発明に示されるホスフィン化合物とパラジウム化合物を用いた合成法により電荷輸送化合物を製造することで、電位変動の原因となる不純物の生成が抑えられ、より高純度な電荷輸送化合物が得られたためと考えられる。

【 0 0 7 7 】

また、比較例 1 1 に示したトリアルキルホスフィンを用いた場合にも、純度が高いにもかかわらず、電位変動が大きい。これは、トリアルキルホスフィンを用いた場合、理由はわからないが、ごく微量の触媒起因の不純物が電荷輸送化合物中に残り、悪影響を与えたものと考えている。

【 0 0 7 8 】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、高感度で、耐久安定に優れ、製造が容易で、かつ比較的安価な電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを用いる電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

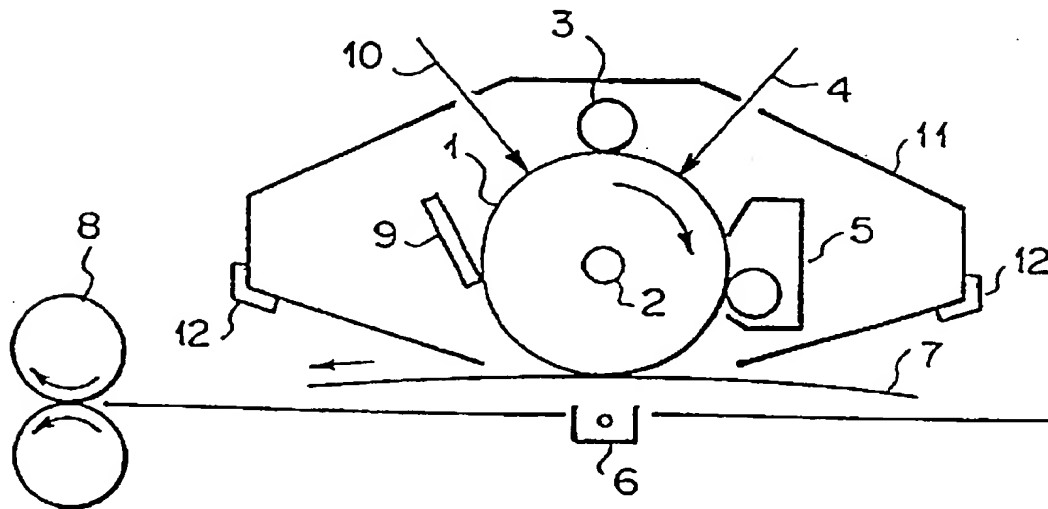
【符号の説明】

- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 定着手段

- 9 クリーニング手段
- 1 0 前露光光
- 1 1 プロセカートリッジ容器
- 1 2 案内手段

【書類名】 図面

【図 1】



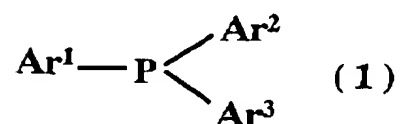
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐久安定性に優れ、製造が容易で、かつ比較的安価な電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

【解決手段】 電荷発生材料と電荷輸送材料を含む電子写真感光体において、該電荷輸送材料がトリアリールアミン構造を有し、かつアミン化合物とアリールハライドを原料として、式（１）で示されるホスフィン化合物とパラジウム化合物からなる触媒を用いて合成されたものである電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置。

【化１】



（式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ は置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。ただし、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ のうちの少なくとも１つは、アリール基である）

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名	キャノン株式会社